

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-103668

(P2000-103668A)

(43)公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	D 4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	3 0 3	H 0 1 B 3/12	3 0 3 5 G 3 0 3

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全14頁)

(21)出願番号	特願平10-273049	(71)出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22)出願日	平成10年9月28日(1998.9.28)	(72)発明者	中村 友幸 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内
		(72)発明者	水埜 剛伸 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内
		(72)発明者	佐野 晴信 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 誘電体セラミック組成物および積層セラミックコンデンサ

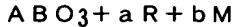
(57)【要約】

【課題】焼成温度が1300℃以下で、誘電率が200以上、高周波・高電圧交流下での損失が小さく、高電界強度下での絶縁抵抗が高く、B特性およびX7R特性を満足し、高温負荷特性に優れた、誘電体セラミック組成物を提供する。

【解決手段】組成物は、チタン酸バリウム系固溶体と添加成分からなり、これを一般式、 $A_2O_3 + aR + bM$  ( $A_2O_3$ はチタン酸バリウム系固溶体、RはLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luのうちの金属元素の酸化物、MはMn, Ni, Mg, Fe, Al, Cr, Znのうちの金属元素の酸化物であり、a, bは各酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比) で表したとき、 $0.950 \leq A/B$  (モル比)  $\leq 1.050$ 、 $0.12 < a \leq 0.30$ 、 $0.04 \leq b \leq 0.30$  の範囲内にある主成分に対し、副成分として、焼結助材を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸バリウム系固溶体と添加成分からなり、これを一般式、



(ただし、 $ABO_3$ はチタン酸バリウム系固溶体をペロブスカイト構造を示す一般式で表わしたもの、RはLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物、MはMn, Ni, Mg, Fe, Al, CrおよびZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物であり、a, bはそれぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す)で表したとき、

$$0.950 \leq A/B \text{ (モル比)} \leq 1.050$$

$$0.12 < a \leq 0.30$$

$$0.04 \leq b \leq 0.30$$

の範囲内にある主成分に対し、副成分として、焼結助材を含有していることを特徴とする、誘電体セラミック組成物。

【請求項2】 前記焼結助材の含有量は、前記主成分100重量部に対して、0.8~8.0重量部であることを特徴とする、請求項1に記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項3】 前記主成分中の添加成分として、さらに、 $X(Zr, Hf)O_3$  (ただし、XはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種の金属元素)、およびD (ただし、DはV, Nb, Ta, Mo, W, YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物)から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項4】 前記 $X(Zr, Hf)O_3$ の含有量は、前記主成分中の $ABO_3$ で表わされるチタン酸バリウム固溶体1モルに対して、0.35モル以下であることを特徴とする、請求項3に記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項5】 前記Dの含有量は、前記主成分中の $ABO_3$ で表わされるチタン酸バリウム固溶体1モルに対して、前記Dで表わされる酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算して0.02モル以下であることを特徴とする、請求項3に記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項6】 前記 $ABO_3$ で表わされるチタン酸バリウム系固溶体は、



(ただし、 $0 \leq x+y \leq 0.20$ 、 $0.950 \leq m \leq 1.050$ )で表わされることを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項7】 前記焼結助材は、B元素およびS元素のうち少なくとも1種を含有する酸化物であることを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の誘電体セ

ラミック組成物。

【請求項8】 前記焼結助材は、酸化珪素であることを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項9】 複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電気的に接続された外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が請求項1から8のいずれかに記載の誘電体セラミック組成物で構成されていることを特徴とする、積層セラミックコンデンサ。

【請求項10】 前記外部電極は、導電性金属粉末の焼結層、またはガラスフリットを含有する導電性金属粉末の焼結層によって構成されていることを特徴とする、請求項9に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項11】 前記外部電極は、導電性金属粉末の焼結層からなる第1層、またはガラスフリットを含有する導電性金属粉末の焼結層からなる第1層と、その上のめつき層からなる第2層とを含むことを特徴とする、請求項9に記載の積層セラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、誘電体セラミック組成物、およびそれを用いた積層セラミックコンデンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、静電容量の温度特性が平坦な誘電体材料として、例えば特開平8-151260号公報に示される $BaTiO_3-Nb_2O_5-MgO-MnO$ 系材料や、特開平5-109319号公報に示される $BaTiO_3-Ta_2O_5-ZnO$ 系材料などがある。これらは空気雰囲気で焼成され、誘電率は2000以上になる。

【0003】 また、NiおよびNi合金を内部電極として使用するために、低酸素分圧下で焼成しても、半導体化せず、しかも静電容量の温度特性が平坦な積層コンデンサ用誘電体材料として、例えば、特公昭61-14611号公報に示される $BaTiO_3-(Mg, Zn, Sr, Ca)O-B_2O_3-SiO_2$ 系材料や、特開平7-272971号公報に示される(Ba, M, L)(Ti, R)O<sub>3</sub>系(ただし、M=Mg, Zn; L=Ca, Sr; R=Sc, Y, 希土類元素)材料などが報告されている。これらの誘電率は2000以上と高い。

【0004】 また、希土類元素(Re)を添加した $BaTiO_3-Re_2O_3$ 系誘電体材料には、特公昭63-10526号公報に示されるように、空気雰囲気で焼成する材料もある。

【0005】 そして、従来、これらの誘電体セラミック組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、低周波・低電圧交流下で使用されることが多く、また、低電圧直

流下で使用されることが多かった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、電子機器の高集積化、高機能化、低価格化が進展する中、積層セラミックコンデンサの使用条件はますます厳しいものとなっており、積層セラミックコンデンサの低損失化、絶縁性の向上、絶縁耐力の向上、信頼性の向上、大容量化の要求が大きくなっている。また、低価格化の要求も強まっている。

【0007】ところが、特開平8-151260号公報や、特開平5-109319号公報および特公昭63-10526号公報に示される誘電体材料は、大きな誘電率が得られるものの、高周波、高電圧交流下での使用時の、損失および発熱が大きいという欠点があった。また、低コスト化を目的に、内部電極にNiまたはNi合金を使用することができる雰囲気で焼成した場合、セラミックが半導体化してしまうため、内部電極には高価なPd、Ag-Pdなどの貴金属を使用しなければならなかった。

【0008】また、特公昭61-14611号公報や、特開平7-272971号公報に示される誘電体材料の誘電率は、それぞれ2000以上、3000以上と高く、静電容量の温度変化率は小さいものの、高周波、高電圧交流下での使用時の、損失および発熱が大きいという欠点があった。また、これらの誘電体材料は耐還元性を有するため、Niなどの卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサを得ることができるが、高電圧直流下で使用したときには、絶縁抵抗値が低く、信頼性も低いという欠点もあった。

【0009】特に、電子機器の高集積化によって、積層セラミックコンデンサの低損失、低発熱化が要求されるようになってきた。近年、積層セラミックコンデンサは高周波、高電圧交流下で使用されることが多くなっており、積層セラミックコンデンサの損失、発熱はコンデンサ自体の寿命を低下させる。また、積層セラミックコンデンサの損失、発熱によって、回路内の温度上昇が起こり、周辺部品の誤作動、寿命の短縮を引き起す。しかしながら、従来の誘電体セラミック組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、特に高周波、高電圧交流下での損失、発熱が大きく、高周波、高電圧交流下で使用される回路に用いることはできなかった。

【0010】また、高電圧直流下での積層セラミックコンデンサの使用も増えてきている。しかしながら、従来の、特にNiを内部電極として使用している積層セラミックコンデンサは耐直流電圧性に劣り、高い電界強度下で使用すると絶縁性、絶縁耐力、および信頼性が極端に低下するという問題が生じていた。

【0011】そこで、本発明の目的は、焼成温度が1300℃以下で、誘電率が200以上で、高周波・高電圧交流下での損失および発熱の小さい、具体的には300

kHz、100Vp-pの条件下での損失が0.7%以下であり、また、高電圧直流、具体的には10kV/mmの高い電界強度下での絶縁抵抗が静電容量との積(CR積)で表したときに、室温で7000Ω·F以上と高く、また、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足し、さらに、高温負荷試験に対して優れた特性を示す、誘電体セラミック組成物を提供することにある。

【0012】また、上記誘電体セラミック組成物を誘電体層とし、内部電極として、Pt、Au、PdまたはAg-Pd合金などの貴金属だけでなく、NiまたはNi合金などの卑金属を使用できる、積層セラミックコンデンサを提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の誘電体セラミック組成物は、チタン酸バリウム系固溶体と添加成分からなり、これを一般式、 $A_2O_3 + aR + bM$ （ただし、 $A_2O_3$ はチタン酸バリウム系固溶体をペロブスカイト構造を示す一般式で表したもの、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物、MはMn、Ni、Mg、Fe、Al、CrおよびZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物であり、a、bはそれぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す）で表したとき、 $0.950 \leq A/B$ （モル比） $\leq 1.050$ 、 $0.12 < a \leq 0.30$ 、 $0.04 \leq b \leq 0.30$ の範囲内にある主成分に対し、副成分として、焼結助材を含有していることを特徴とする。

【0014】そして、前記焼結助材の含有量は、前記主成分100重量部に対して、0.8~8.0重量部であることを特徴とする。

【0015】また、前記主成分中の添加成分として、さらに、 $X(Zr, Hf)O_3$ （ただし、XはBa、Sr、Caから選ばれる少なくとも1種の金属元素）、およびD（ただし、DはV、Nb、Ta、Mo、W、YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする。

【0016】そして、前記 $X(Zr, Hf)O_3$ の含有量は、前記主成分中の $A_2O_3$ で表わされるチタン酸バリウム固溶体1モルに対して、0.35モル以下であることを特徴とする。

【0017】また、前記Dの含有量は、前記主成分中の $A_2O_3$ で表わされるチタン酸バリウム固溶体1モルに対して、前記Dで表わされる酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算して0.02モル以下であることを特徴とする。

【0018】また、前記 $A_2O_3$ で表わされるチタン酸

バリウム系固溶体は、 $\{(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)O\}_mTiO_2$ （ただし、 $0 \leq x+y \leq 0.20$ 、 $0.950 \leq m \leq 1.050$ ）で表わされることを特徴とする。

【0019】また、前記焼結助材は、B元素およびSi元素のうち少なくとも1種を含有する酸化物、または酸化珪素であることを特徴とする。

【0020】さらに、本発明の積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に形成された内部電極と、該内部電極に電気的に接続された外部電極とを備える、積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層が上記した誘電体セラミック組成物で構成されていることを特徴とする。

【0021】そして、前記外部電極は、導電性金属粉末の焼結層、またはガラスフリットを含有する導電性金属粉末の焼結層によって構成されていることを特徴とする。

【0022】また、前記外部電極は、導電性金属粉末の焼結層からなる第1層、またはガラスフリットを含有する導電性金属粉末の焼結層からなる第1層と、その上のめっき層からなる第2層とを含むことを特徴とする。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】まず、本発明の誘電体セラミック組成物について説明する。本発明の誘電体セラミック組成物は、チタン酸バリウム系固溶体、R（RはLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）、M（MはMn, Ni, Mg, Fe, Al, CrおよびZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）の組成比を、上述したように調整し、副成分である焼結助材を含有させた誘電体セラミック組成物である。このような構成を有することによって、焼成温度が1300°C以下で、誘電率が200以上で、高周波・高電圧交流下での損失および発熱の小さい、具体的には300kHz、100Vp-pの条件下での損失が0.7%以下であり、また、高電圧直流、具体的には10kV/mmの高い電界強度下で絶縁抵抗が静電容量との積（CR積）で表したときに、室温で7000Ω·F以上と高く、また、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足し、さらに高温負荷試験に対して優れた、具体的には150°C、電界強度25kV/mm条件下での平均寿命が700時間以上と優れた特性を持つ誘電体セラミック組成物を得ることができる。

【0024】また、前記主成分中の添加成分として、さらに、X（Zr, Hf）O<sub>3</sub>（ただし、XはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種の金属元素）およびD（ただし、DはV, Nb, Ta, Mo, W, YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）のうちの少なくとも1種を含有させることによっ

て、さらに特性を向上させることができる。

【0025】なお、添加成分であるX（Zr, Hf）O<sub>3</sub>におけるZrとHfの比率に関しては、特に規定しないが、焼結性の点からHfの比率が30mol%以下であることが好ましい。

【0026】次に、本発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサの基本的構造を図面により説明する。図1は積層セラミックコンデンサの一例を示す断面図、図2は図1の積層セラミックコンデンサのうち、内部電極を有する誘電体セラミック層部分を示す平面図、図3は図1の積層セラミックコンデンサのうち、セラミック積層体部分を示す分解斜視図である。

【0027】本実施形態による積層セラミックコンデンサ1は、図1に示すように、内部電極4を介して複数枚の誘電体セラミック層2a、2bを積層して得られた直方体形状のセラミック積層体3を備える。セラミック積層体3の両端面上には、内部電極4の特定のものに電気的に接続されるように、外部電極5がそれぞれ形成され、その上には、必要に応じて、第1のめっき層6、第2のめっき層7が形成されている。

【0028】次に、この積層セラミックコンデンサ1の製造方法について製造工程順に説明する。まず、誘電体セラミック層2aおよび2bの成分となる、所定比率に秤量し混合した原料粉末を用意する。

【0029】次に、原料粉末に有機バインダを加えてスラリー化し、このスラリーをシート状に成形して、誘電体セラミック層2a、2bのためのグリーンシートを得る。その後、誘電体セラミック層2bとなるグリーンシートの一方主面上に内部電極4を形成する。なお、内部電極材料としては、Pt、Au、PdまたはAg-Pd合金などの貴金属だけでなく、NiまたはNi合金などの卑金属を使用できる。また、内部電極4を形成する方法は、スクリーン印刷による方法でも、蒸着、めっき法による形成でも構わない。

【0030】次に、内部電極4を有する誘電体セラミック層2bのためのグリーンシートを必要枚数積層した後、図3に示すように、内部電極を有しない誘電体セラミック層2aのためのグリーンシートに挟んで圧着し、生の積層体とする。その後、この積層体を所定の雰囲気中、所定の温度にて焼成し、セラミック積層体3を得る。

【0031】次に、セラミック積層体3の両端面に、内部電極4と電気的に接続するように、外部電極5を形成する。この外部電極5の材料としては、内部電極4と同じ材料を使用することができる。また、Ag、Pd、Ag-Pd、Cu、Cu合金などが使用可能であり、また、これらの金属粉末にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-BaO系ガラス、Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-BaO系ガラスなどのガラスフリットを添加したものも使用できるが、積層セラミックコンデンサの使用用途、使用場所などを考慮に入れて

適当な材料を選択する。また、外部電極5は、材料となる金属粉末ペーストを、焼成により得たセラミック積層体3に塗布して、焼き付けることによって形成するが、焼成前に塗布して、セラミック積層体3と同時に形成してもよい。

【0032】その後、外部電極5上にNi、Cuなどのめっきを施し、第1のめっき層6が形成される。最後に、この第1のめっき層6の上に、半田、錫などの第2のめっき層7を形成し、積層セラミックコンデンサ1が製造される。なお、このように外部電極5の上にさらにめっきなどで導体層を形成することは、積層セラミックコンデンサの用途によっては省略することもできる。

### 【0033】

#### 主成分 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)O_mTiO_{2+aR+bM}$

試料番号	x	y	x+y	a'(モル比)		aの合計	b(モル比)		bの合計	焼結助剤(重量部)					
				R(下記元素の酸化物)	M(下記元素の酸化物)		1	2		1	2	3	4		
1	0.12	0.12	0.24	Nd 0.18	Ho 0.02	0.20	Mn 0.02	Cr 0.01	Zn 0.01	0.04	1.010	0	0	2.4	0
*2	0	0	0	Sm 0.08		0.08	Ni 0.02	Mg 0.07		0.09	1.005	0	1.2	0	0
*3	0.02	0.03	0.05	Dy 0.24	Tm 0.04	La 0.08	0.36	Mg 0.04	Cr 0.03	0.07	1.010	4.3	0	0	0
*4	0	0.01	0.01	Ho 0.18	Tb 0.06	0.24	Fe 0.03			0.03	1.010	0	2.7	0	0
*5	0.07	0	0.07	Er 0.12	Pr 0.08	0.20	Al 0.32	Fe 0.02		0.34	0.970	0	0	0	3.8
*6	0	0	0	Eu 0.24		0.24	Cr 0.01	Al 0.06		0.07	0.945	0	0	0	2.3
*7	0.15	0	0.15	Gd 0.22		0.22	Mn 0.18	Mg 0.02	Ni 0.02	0.22	1.055	4.6	0	0	0
8	0.03	0	0.03	Lu 0.04	Gd 0.10	Nd 0.04	0.18	Ni 0.02	Zn 0.02	0.04	1.010	0	0	0.6	0
9	0	0.02	0.02	Er 0.12	Ce 0.12	Yb 0.04	0.28	Mg 0.25	Al 0.02	0.27	1.030	0	0	9.0	0
10	0.10	0.10	0.20	Tm 0.12		0.12	Cr 0.06	Fe 0.08		0.14	1.020	0	0	0.8	0
11	0.08	0.04	0.12	Dy 0.22	Tm 0.08	0.30	Mn 0.15	Al 0.15		0.30	1.010	5.3	0	0	0
12	0.07	0.07	0.14	Eu 0.18	Er 0.02	0.20	Fe 0.04			0.04	1.000	0	2.3	0	0
13	0	0	0	Gd 0.10	Pr 0.06	Eu 0.06	0.22	Al 0.16	Mn 0.01	0.17	0.950	0	0	0	2.8
14	0	0.03	0.03	Gd 0.24	Tb 0.02		0.26	Cr 0.02	Ni 0.12	0.14	1.050	0	0	8.0	0
15	0.06	0	0.06	Tb 0.10	Dy 0.10		0.20	Mn 0.11	Cr 0.01	0.13	1.010	0	0	3.0	0
16	0	0	0	Eu 0.28		0.28	Ni 0.12	Mg 0.08		0.20	1.020	4.5	0	0	0
17	0.10	0.01	0.11	Nd 0.12	Dy 0.06	0.18	Mg 0.08	Cr 0.02		0.10	1.010	0	2.6	0	0

【0036】また、表1に示す、添加成分であるRおよびMの原料として、純度99%以上のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および、MnO、NiO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOを準備した。

【0037】また、副成分としての焼結助材として、B元素を含有する酸化物の例として0.55Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.03MnO-0.17BaO(ただし、係数はモル比であり、以下、焼結助材1と称す)、Si元素を含有する酸化物の例として0.25Li<sub>2</sub>O-0.65(0.30TiO<sub>2</sub>-0.70SiO<sub>2</sub>)-0.10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ただし、係数はモル比であり、以下、焼結助材2と称す)、SiおよびB元素を含む酸化物の例として0.25Li<sub>2</sub>O-0.30Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.03TiO<sub>2</sub>-0.42SiO<sub>2</sub>(ただし、係数はモル比であり、以下、焼結助材3と称す)が得られるように、各成分の酸化物、炭酸塩または水酸化物を秤量し、混合粉碎して粉末を得た。この粉末を白金ルツボ中におい

【実施例】次に、本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明する。

【0034】(実施例1)まず、出発原料として、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>を用意した。これらの原料を、表1に示す組成物のうちの、ペロブスカイト構造を示す一般式ABO<sub>3</sub>で表わされるチタン酸バリウム系固溶体の1種である{(Ba<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>)O}<sub>m</sub>TiO<sub>2</sub>の組成物が得られるように秤量した。その後、これら秤量済み原料をポールミルで湿式混合し、粉碎した後乾燥し、空気中にて1120℃で2時間仮焼して、チタン酸バリウム系固溶体を得た。

### 【0035】

【表1】

\*印は本発明の範囲外

て、1500℃まで加熱した後、急冷し、粉碎することによって、平均粒径が1μm以下のそれぞれの酸化物粉末を得た。また、Si元素を含む酸化物のもう一つの例として、酸化珪素をSiO<sub>2</sub>換算で30重量%含有したコロイドシリカ溶液も準備した(以下、焼結助材4と称す)。

【0038】次に、表1に示す組成物が得られるよう、以上準備したチタン酸バリウム系固溶体、添加成分用原料および副成分としての焼結助剤を秤量した。なお、添加成分R(ただし、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物)の係数aは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、添加成分M(ただし、MはMn、Ni、Mg、Fe、Al、CrおよびZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物)の係数bは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、焼結助材の含有量は、主成分{(Ba<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>)O}<sub>m</sub>TiO<sub>2</sub>+aR+b

M] 100重量部に対する含有部数である。

【0039】次に、この秤量物にポリビニルブチラール系バインダーおよびエタノールなどの有機溶剤を加えて、ポールミルにより湿式混合し、スラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法によりシート成形し、厚み25μmの矩形のグリーンシートを得た。

【0040】次に、このグリーンシート上に、Niを主成分とする導電ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。その後、導電ペースト層が形成されたグリーンシートを、導電ペースト層が引き出されている側が互い違いとなるように複数枚積層し、積層体を得た。この積層体を、N<sub>2</sub>雰囲気中にて350℃の温度に加熱し、バインダーを除去した後、酸素分圧10<sup>-9</sup>~10<sup>-12</sup>MPaのH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oガスからなる還元性雰囲気中において表2に示す温度で2時間焼成し、セラミック焼結体を得た。

【0041】その後、得られたセラミック焼結体の両端面にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-BaO系のガラスフリットを含有するAgペーストを塗布し、N<sub>2</sub>雰囲気中において600℃の温度で焼付け、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成した。

【0042】次に、硫酸ニッケルおよび塩化ニッケル、ホウ酸からなるニッケルめっき液を用意し、バレルめっき法にてAg外部電極上にニッケルめっきした。最後に、AS浴(アルカノールスルホン酸)からなるはんだめつき液を用意し、バレルめつき法にて、このニッケルめっき被膜上にはんだめつきして、外部電極上にめっき被膜された積層セラミックコンデンサを得た。

【0043】このようにして得た積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅3.2mm、長さ4.5mm、厚さ1.0mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは20μmであった。また、有効誘電体セラミック層の総数は10であり、一層当たりの対向電極の面積は8.8×10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>であった。

【0044】次に、以上得られた積層セラミックコンデンサについて、電気的特性を測定した。静電容量(C)および誘電損失(tanδ)は自動ブリッジ式測定器を用いて、周波数1KHz、1Vrms、温度25℃にて測定し、静電容量から誘電率(ε)を算出した。次に、絶縁抵抗(R)を測定するために、絶縁抵抗計を用い、200Vの直流電圧を2分間印加して25℃での絶縁抵抗(R)を測定し、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)との積、すなわちCR積を求めた。

【0045】また、温度変化に対する静電容量の変化率を測定した。温度変化に対する静電容量の変化率については、20℃での静電容量を基準とした、-25℃~20℃間での静電容量の最大変化率(-25℃(%))と、20℃~85℃間での静電容量の最大変化率(85℃(%))を求めた(ΔC/C20)。また、25℃での静電容量を基準とした、-55℃~25℃間での静電容量の最大変化率(-55℃(%))と、25℃~125℃間での静電容量の最大変化率(125℃(%))を求めた(ΔC/C25)。

【0046】また、高温負荷試験として、各試料を36個づつ、温度150℃にて直流電圧を500V印加して、その絶縁抵抗の経時変化を測定した。なお、高温負荷寿命試験は各試料の絶縁抵抗値(R)が10<sup>6</sup>Ω以下になったときの時間を寿命時間とし、その平均寿命時間を求めた。

【0047】さらに、高周波・高電圧交流下での特性として、周波数300KHz、100Vp-p、温度25℃での誘電損失(tanδ)を測定した。

【0048】これらの結果を表2に示す。なお、表2において、試料番号に\*印を付したものは、本発明の範囲外のものであり、その他は本発明の範囲内のものである。

【0049】

【表2】

\* 印は本発明の範囲外

試料番号	焼成温度(°C)	誘電率	1kHz 1Vrms $\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C_{20}$ %		容量温度変化率 $\Delta C/C_{25}$ %		CR積 $\Omega \cdot F$ 200V印加 +25°C	平均寿命時間(h)	300kHz 100Vp-p $\tan \delta$ (%)
				-25°C (%)	+85°C (%)	-55°C (%)	+125°C (%)			
1	1300	480	0.12	6.8	-6.9	11.8	-13.0	450	130	0.51
*2	1300	1050	0.21	6.5	-6.6	11.5	-12.7	6500	750	1.60
*3	1370	60	0.03	6.0	-6.1	11.0	-12.2	9600	750	0.26
*4	1280	380	0.10	11.0	-11.1	16.0	-17.2	420	740	0.48
*5	1370	480	0.13	6.3	-6.4	11.3	-12.5	8200	800	0.58
*6	1300	380	0.10	10.5	-10.6	15.5	-16.7	8300	750	0.48
*7	1370	焼結不足のため測定不能								
8	1370	530	0.13	6.9	-7.0	11.9	-13.1	7300	740	0.56
9	1300	270	0.08	11.4	-10.5	16.4	-16.6	9000	780	0.41
10	1300	690	0.17	6.7	-6.8	11.7	-12.9	7300	760	0.65
11	1280	220	0.08	5.9	-6.0	10.9	-12.1	9200	800	0.35
12	1300	480	0.12	6.8	-6.9	11.8	-13.0	7500	740	0.53
13	1300	430	0.11	6.6	-6.7	11.6	-12.8	8300	770	0.49
14	1280	320	0.09	6.2	-6.3	11.2	-12.4	8700	760	0.46
15	1300	480	0.12	6.6	-6.7	11.6	-12.8	8100	780	0.57
16	1280	270	0.08	6.1	-6.2	11.1	-12.3	9000	770	0.40
17	1300	530	0.13	6.8	-6.9	11.8	-13.0	7800	750	0.61

【0050】表1、2の試料番号1、8～17から明らかなように、本発明によれば、内部電極にNiなどの卑金属を用いることができ、誘電率が200以上であって、300kHz、100Vp-pの条件下での誘電損失( $\tan \delta$ )が0.7%以下と小さくして発熱が抑えられた、高周波・高電圧交流下での特性に優れた積層セラミックコンデンサが得られる。さらに、試料番号1、10～17のように、焼結助剤の含有量を限定することにより、1300°C以下で焼結が可能であり、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足する。さらにまた、試料番号10～17のように、チタン酸バリウム系固溶体を $\{(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_mTiO_2\}$ と表わしたときの $x+y$ の値を限定することにより、10kV/mmの電界強度下での絶縁抵抗が静電容量との積(CR積)で表した場合に、室温で7000Ω·F以上と高い値を示す。また、150°C、DC25kV/mm印加の高温負荷試験において、平均寿命時間が700時間以上と長い。

【0051】ここで、本発明の組成限定理由について説明する。試料番号2のように、Rの含有量aが0.12以下の場合には、300kHz、100Vp-pでの $\tan \delta$ が0.7%を超えて大きくなり、発熱が大きくなるので好ましくない。一方、試料番号3のようにRの含有量aが0.30を超える場合には、焼結性が低下し、焼成温度が1300°Cを超える。また、誘電率も小さくなり、200未満となるので好ましくない。

【0052】試料番号4のように、Mの含有量bが0.04未満の場合、絶縁抵抗が低く、静電容量の温度特性がB特性およびX7R特性を満足しないので好ましくない。一方、試料番号5のように、Mの添加量bが0.30を超えると、焼成温度が1300°Cを超えるので好ま

しくない。

【0053】試料番号6のように、一般式 $ABO_3$ におけるA/Bモル比であるmが0.950未満の場合、静電容量の温度特性がB特性/X7R特性を満足しないので好ましくない。一方、試料番号7のように、mが1.050を超える場合、焼結不足となり好ましくない。

【0054】(実施例2)まず、出発原料として、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $TiO_2$ を用意し、実施例1と同様にして、表3に示す組成物のうちの、ペロブスカイト構造を示す一般式 $ABO_3$ で表わされるチタン酸バリウム系固溶体の1種である $\{(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)_mTiO_2\}$ を得た。

【0055】

【表3】

試料番号	主成分 $\{(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)O\}_mTiO_2+aR+bM+cX(Zr,Hf)O_3$			a(モル比) R(下記元素の酸化物)	b(モル比) M(下記元素の酸化物)	c(モル比) X	m	Ca	Sr	Ba	cの 合計	焼結助材(重量部)
	x	y	x+y									
101	0.1	0.06	0.16	Er 0.22	Mn 0.11	Ni 0.01	Al 0.01	0.13	0.980	0.06	0	0.12
102	0	0	0.00	Tb 0.24	Dy 0.02	Ni 0.12	Mg 0.08	0.20	1.035	0	0	0.24
103	0.05	0.06	0.11	Dy 0.10	Eu 0.10	Mg 0.08	Fe 0.02	0.10	1.010	0	0	0.35
104	0.05	0	0.05	Ho 0.28		Fe 0.11	Al 0.01	0.13	1.020	0.05	0.10	0
105	0	0.03	0.03	Pr 0.06	Gd 0.06	La 0.06	Al 0.16	Cr 0.01	0.17	1.010	0.05	0.10
106	0.01	0	0.01	Gd 0.12	Tb 0.08	Cr 0.03	Mn 0.02	0.20	0.970	0.00	0.27	0.11
107	0.08	0.07	0.15	Ce 0.06	Eu 0.10	Dy 0.04	Al 0.20	Mn 0.18	Ni 0.04	0.22	1.010	0.07

【0056】また、添加成分であるRおよびMの原料として、純度99%以上の $La_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Pr_6O_{11}$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ および、 $MnO$ 、 $NiO$ 、 $MgO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ を準備した。

【0057】また、添加成分であるX ( $Zr$ ,  $Hf$ )  $O_3$ (ただし、XはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種の金属元素)の原料として、 $BaZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ および $CaZrO_3$ を準備した。

【0058】さらに、実施例1と同様にして、焼結助材1、2、3および4を準備した。

【0059】次に、表3に示す組成物が得られるよう、以上準備したチタン酸バリウム系固溶体、添加成分用原料、焼結助剤を秤量した。なお、添加成分R(ただし、RはLa, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, HoおよびErから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物)の係数aは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、添加成分M(ただし、MはMn, Ni, Mg, Fe, AlおよびCrから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物)の係数bは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、焼結助材の含有量は、主成分 $\{ (Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)O \}_mTiO_2 + aR + bM + cX (Zr, Hf) O_3 \}$ 100重量部に対する含有部数である。

【0060】その後、実施例1と同様にして、積層セラミックコンデンサを得た。以上得られた積層セラミックコンデンサの寸法形状は、実施例1と同様である。その後、実施例1と同様にして、電気特性を測定した。これらの結果を表4に示す。

【0061】

【表4】

試料番号	焼成温度(°C)	誘電率 1kHz 1Vrms	tan δ (%)	容量温度変化率 ΔC/C20 %		容量温度変化率 ΔC/C25 %		CR積 Ω·F 200V印加 +25°C	平均寿命 時間(h)	300kHz 100Vp-p tan δ (%)
				-25°C (%)	+85°C (%)	-55°C (%)	+125°C (%)			
101	1280	530	0.13	4.9	-5.9	8.9	-11.9	15100	860	0.51
102	1280	420	0.11	4.2	-5.2	8.2	-11.2	15700	900	0.50
103	1300	580	0.15	5.1	-6.1	9.1	-12.1	14700	900	0.58
104	1300	370	0.10	4.9	-5.9	8.9	-11.9	15700	870	0.45
105	1300	630	0.16	4.3	-5.3	8.3	-11.3	14800	890	0.65
106	1300	580	0.14	5.5	-10.9	9.5	-16.9	13200	890	0.62
107	1280	520	0.15	5.0	-10.5	9.0	-16.5	15000	930	0.57

【0062】表3、4から明らかなように、主成分中の添加成分として、さらにX(Zr、Hf)O<sub>3</sub>(ただし、XはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種の金属元素)を含有させることにより、積層セラミックコンデンサの内部電極としてNiなどの卑金属を用いることができ、誘電率が300以上で300kHz、100Vp-pの条件下でのtan δが0.7%以下で、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足するものが得られる。

【0063】なお、X(Zr、Hf)O<sub>3</sub>の具体的な含有量としては、試料番号101~105で示すとおり、主成分中のABO<sub>3</sub>1モルに対して、0.35モル以下が好ましい。試料番号106、107のように、X(Zr、Hf)O<sub>3</sub>の含有量が0.35モルを超えると、静電容量の温度特性がB特性、X7R特性を満足しなくなる。

【0064】(実施例3)まず、出発原料として、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>を用意し、実施例1と同様にして、表5に示す組成物のうちの、ペロブスカイト構造を示す一般式ABO<sub>3</sub>で表わされるチタン酸バリウム系固溶体の1種である{(Ba<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>)O<sub>m</sub>TiO<sub>2</sub>}を得た。

#### 【0065】

【表5】

試料番号	主成分 [(Ba <sub>1-x-y</sub> Sr <sub>x</sub> C <sub>y</sub> )O <sub>m</sub> TiO <sub>2</sub> +xR+yM]·d									
	x	y	x+y	R(モル比)	M(下記元素の酸化物) a/(モル比)	b(モル比)	d(モル比)	合計	b(モル比) M(下記元素の酸化物) a/(モル比)	d(モル比) R(モル比) M(下記元素の酸化物) a/(モル比)
201	0.02	0.01	0.03	Ho 0.18 Dy 0.02	0.20	Mg 0.13 Mn 0.12	0.25	V 0.002 W 0.002	0.002	0.004
202	0.1	0.05	0.15	Pr 0.22	0.22	Cr 0.11 Ni 0.01 Al 0.01	0.13	Mo 0.020	0.000	4.0
203	0	0	0	Gd 0.22 Tm 0.02 Eu 0.02	0.25	Mn 0.12 Mg 0.08	0.20	Nb 0.003 Y 0.006	0.009	0.35
204	0.05	0.06	0.11	Ce 0.1 Tb 0.1	0.20	Fe 0.08 Al 0.02	0.10	Sc 0.001 Mo 0.002	0.003	4.5
205	0	0	0	Dy 0.28	0.28	Al 0.02 Mg 0.03	0.05	Ta 0.010	0.010	0.28
206	0.12	0	0.12	Tm 0.18	0.18	Ni 0.02 Cr 0.01 Mn 0.02	0.05	Y 0.005 V 0.020	0.025	0.26
207	0.08	0.07	0.15	Er 0.28	0.28	Ni 0.04 Mn 0.03	0.07	Mo 0.020 W 0.010	0.020	0.34

【0066】また、添加成分であるRおよびMの原料と

して、純度99%以上のCeO<sub>2</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および、MnO、NiO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を準備した。

【0067】また、添加成分であるD（ただし、DはV、Nb、Ta、Mo、W、YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）として、純度99%以上のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を準備した。

【0068】さらに、実施例1と同様にして、焼結助材1、2、3および4を準備した。

【0069】次に、表5に示す組成物が得られるように、以上準備したチタン酸バリウム系固溶体、添加成分用原料および焼結助剤を秤量した。なお、添加成分R（ただし、RはCe、Pr、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、ErおよびTmから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）の係数aは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、添加成分D（ただし、DはV、Nb、Ta、Mo、W、YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）の係数bは、それぞれの酸化物を前記金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、焼結助材の含有量は、主成分

$\{ (Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)O \}_m TiO_2 + aR + bD + dD \cdot 100$ 重量部に対する含有部数である。

【0070】その後、実施例1と同様にして、積層セラミックコンデンサを得た。以上得られた積層セラミックコンデンサの寸法形状は、実施例1と同様である。その後、実施例1と同様にして、電気特性を測定した。これらの結果を表6に示す。

【0071】

【表6】

試料番号	焼成温度(°C)	誘電率	1kHz 1Vrms tan δ (%)	容量温度変化率 △C/C <sub>20</sub> %		容量温度変化率 △C/C <sub>25</sub> %		CR積 Ω·F 200V印加 +25°C	平均寿命時間(h)	300kHz 100Vp-p tan δ (%)
				-25°C (%)	+85°C (%)	-55°C (%)	+125°C (%)			
201	1300	480	0.17	5.1	-6.1	9.1	-12.1	11200	980	0.64
202	1280	430	0.15	5.6	-6.6	9.6	-12.6	11300	940	0.53
203	1280	320	0.14	5.5	-6.5	9.5	-12.5	11800	970	0.54
204	1300	480	0.16	5.4	-6.4	9.4	-12.4	11000	930	0.60
205	1300	270	0.11	5.9	-6.9	9.9	-12.9	11400	940	0.49
206	1300	530	0.17	5.4	-6.4	9.4	-12.4	900	100	0.60
207	1300	270	0.11	5.8	-6.8	9.8	-12.8	1000	120	0.51

【0072】表5、6から明らかなように、主成分中の添加成分として、さらにD（ただし、DはV、Nb、Ta、Mo、W、YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）を含有させることにより、積層セラミックコンデンサの内部電極としてNiなどの卑金属を用いることができ、誘電率が200以上で300kHz、100Vp-pの条件下でのtan δが0.7%以下で、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足するものが得られる。しかも、10kV/mmの高い電界強度で使用したときに、絶縁抵抗が静電容量との積(CR積)で表した場合に、室温で11000Ω·F以上と高い値を示す。さらに、150°C、DC25kV/mmの加速試験において、平均寿命時間が900時間以上と長い。

【0073】なお、添加成分としてのDの具体的な含有量としては、試料番号201～205で示すとおり、主成分中のABO<sub>3</sub>1モルに対して、0.02モル以下が好ましい。試料番号206、207のように、Dの含有量が0.02モルを超えると、絶縁性と信頼性が低下する。

【0074】(実施例4)まず、出発原料として、Ba

CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>を用意し、実施例1と同様にして、表7に示す組成物のうちの、ペロブスカイト構造を示す一般式ABO<sub>3</sub>で表わされるチタン酸バリウム系固溶体の1種である $\{ (Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)O \}_m TiO_2$ を得た。

【0075】

【表7】

主成分	$(Ba_{1-x}Sr_xCa_yO)_mTiO_2 + R_{1-x}M_x + c[XZr, HfO_2 + dD$										dの 結合助材(重量部)	
	x	y	$x+y$	R(下記元素の酸化物) モル比)	aの R(下記元素の酸化物) モル比)	bの M(下記元素の酸化物) モル比)	cの M(下記元素の酸化物) モル比) X cの モル比)	合計	m	Ca Sr Ba	合計 D(下記元素の酸化物) モル比)	
301	0.05	0	0.05	Dy 0.28	0.28	Cr 0.05 Mn 0.01	0.06	1.020	0	0	0.006	Y 0.001 W 0.003
302	0	0.04	0.04	Nd 0.12 Ho 0.06	0.18	Mn 0.1 Mg 0.01	0.11	1.000	0.20	0.05	0	Ta 0.020
303	0.02	0	0.02	Yb 0.16 Tm 0.04	0.20	Fe 0.08	0.08	1.010	0.25	0.10	0	Y 0.009
304	0	0	0.00	Tm 0.16 Eu 0.08	0.24	Al 0.1 Mn 0.1	0.21	1.005	0	0.15	0.15	Sc 0.003
305	0.04	0.01	0.05	Gd 0.18 Tm 0.02	0.20	Mn 0.1	0.10	1.010	0	0.35	0	Nb 0.020
306	0.04	0	0.04	Gd 0.20 Lu 0.08	0.28	Ni 0.05 Mn 0.05	0.15	0.970	0.08	0.15	0.15	Ta 0.010
307	0	0.05	0.05	Eu 0.22	0.22	Mg 0.12	0.12	1.005	0	0.12	0.01	Mo 0.015 Nb 0.010
308	0	0	0.00	Ce 0.10 Gd 0.06	0.04	Fe 0.11 Tm 0.04	0.14	1.010	0	0.20	0.17	V 0.030

【0076】また、添加成分であるRおよびMの原料と

して、純度99%以上のCeO<sub>2</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および、MnO、NiO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を準備した。

【0077】また、添加成分であるX (Zr, Hf) O<sub>3</sub> (ただし、XはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種の金属元素) の原料として、BaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>およびCaZrO<sub>3</sub>を準備した。

【0078】また、添加成分であるD（ただし、DはV, Nb, Ta, Mo, W, YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物）として、純度99%以上のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を準備した。

【0079】さらに、実施例1と同様にして、焼結助材1、2、3および4を準備した。

【0080】次に、表7に示す組成物が得られるよう  
に、以上準備したチタン酸バリウム系固溶体、添加成分  
用原料および焼結助剤を秤量した。なお、添加成分R

(ただし、RはCe, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, YbおよびLuから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物)の係数aは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、添加成分M(ただし、MはMn, Ni, Mg, Fe, AlおよびCrから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物)の係数bは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、添加成分D(ただし、DはV, Nb, Ta, Mo, W, YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物)の係数dは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、焼結助材の含有量は、主成分

$$[(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)O]_mTiO_2 + aR + bM + cX(Zr, Hf)O_3 + dD]$$

100重量部に対する含有部数である。

【0081】その後、実施例1と同様にして、積層セラミックコンデンサを得た。以上得られた積層セラミックコンデンサの寸法形状は、実施例1と同様である。その後、実施例1と同様にして、電気特性を測定した。これらの結果を表8に示す。

[0082]

【表8】

試料番号	焼成温度 (°C)	誘電率 1Vrms	1kHz tan δ (%)	容量温度変化率 △C/C20 %		容量温度変化率 △C/C25 %		CR積 Ω·F 200V印加 +25°C	平均寿命 時間 (h)	300kHz 100Vp-p tan δ (%)
				-25°C (%)	+85°C (%)	-55°C (%)	+125°C (%)			
301	1300	370	0.11	4.5	-5.5	8.5	-11.5	14700	990	0.47
302	1300	630	0.16	4.4	-5.4	8.4	-11.4	13000	930	0.66
303	1300	580	0.15	4.6	-5.6	8.6	-11.6	13300	910	0.62
304	1280	480	0.13	4.0	-5.0	8.0	-11.0	14200	920	0.55
305	1280	420	0.11	4.1	-5.1	8.1	-11.1	14500	930	0.51
306	1300	480	0.15	4.6	-10.7	8.6	-16.2	14100	930	0.63
307	1300	580	0.14	4.8	-5.8	8.8	-11.8	1000	130	0.62
308	1280	470	0.15	9.9	-10.9	13.9	-16.9	400	120	0.63

【0083】表7、8から明らかなように、主成分中の添加成分として、さらにX (Zr, Hf) O<sub>3</sub> (ただし、XはBa, Sr, Caから選ばれる少なくとも1種の金属元素)、およびD (ただし、DはV, Nb, Ta, Mo, W, YおよびScから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物) から選ばれる少なくとも1種を含有させることにより、積層コンデンサの内部電極としてNiなどの卑金属を用いることができ、誘電率が300以上で300kHz、100Vp-pの条件下でのtan δが0.7%以下で、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足するものが得られる。しかも、10kV/mmの高い電界強度で使用したときに、絶縁抵抗が静電容量との積 (CR積) で表した場合に、室温で1300Ω·F以上と高い値を示す。さらに、150°C、DC25kV/mmの加速試験において、平均寿命時間が900時間以上と長い。

【0084】なお、添加成分としてのX (Zr, Hf) O<sub>3</sub>の具体的な含有量としては、試料番号301～305で示すとおり、主成分中のABO<sub>3</sub>1モルに対して、0.35モル以下が好ましい。また、添加成分としての

主成分 [(Ba<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O)<sub>m</sub>TiO<sub>2+a</sub>R+bM]

Dの具体的な含有量としては、試料番号301～305で示すとおり、主成分中のABO<sub>3</sub>1モルに対して、0.02モル以下が好ましい。

【0085】これに対して、試料番号306のように、X (Zr, Hf) O<sub>3</sub>の含有量cが0.35よりも大きいと、静電容量の温度特性がB特性、X7R特性を満足しない。試料番号307のように、Dの含有量dが0.02よりも大きいと、絶縁性と信頼性が低下する。また、試料番号308のように、X (Zr, Hf) O<sub>3</sub>の含有量cが0.35を超えるか、Dの含有量がdが0.02を超えると、静電容量の温度特性がB特性、X7R特性を満足せず、さらに絶縁性と信頼性が低下する。

【0086】(実施例5) まず、出発原料として、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>を用意し、実施例1と同様にして、表9に示す組成物のうちの、ペロブスカイト構造を示す一般式ABO<sub>3</sub>で表わされるチタン酸バリウム系固溶体の1種である{(Ba<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O)<sub>m</sub>TiO<sub>2+a</sub>R+bM}を得た。

【0087】

【表9】

試料番号	x	y	x+y	R(下記元素の酸化物)	a(モル比) 合計	b(モル比) 合計	bの 合計	焼結助材(重量部)							
								m	1	2	3	4			
401	0.04	0.08	0.12	Tm 0.18	He 0.02	0.2	Cr 0.15	Mn 0.15	0.30	1.020	4.4	0	0	0	
402	0.08	0.06	0.14	Gd 0.10	Pr 0.10	Eu 0.02	0.22	Mn 0.03	Mg 0.01	0.04	1.000	0	3.4	0	0
403	0	0	0	Gd 0.25	La 0.03	0.28	Ni 0.15	Cr 0.01	Fe 0.01	0.17	0.950	0	0	0	3.3
404	0	0.03	0.03	Eu 0.10	Ca 0.08	0.18	Cr 0.02	Mn 0.12	0.14	1.030	0	0	3.1	0	0
405	0	0	0	Dy 0.24		0.24	Mg 0.10	Fe 0.10	0.20	1.010	0	0	4.4	0	0
406	0.05	0.06	0.11	Pr 0.12	Tm 0.06	0.18	Ni 0.08	Al 0.02	0.10	1.010	0	2.6	0	0	0

【0088】また、添加成分であるRおよびMの原料として、純度99%以上のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および、MnO、NiO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を準備した。

【0089】さらに、実施例1と同様にして、焼結助材1、2、3および4を準備した。

【0090】次に、表9に示す組成物が得られるよう、以上準備したチタン酸バリウム系固溶体、添加成分用原料および焼結助剤を秤量した。なお、添加成分R

(ただし、RはLa, Ce, Pr, Eu, Gd, Dy, HoおよびTmから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物) の係数aは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、添加成分M (ただし、MはMn, Ni, Mg, Fe, AlおよびCrから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物) の係数bは、それぞれの酸化物を金属元素が1元素含まれる化学式に換算したときのモル比を示す。また、焼結助材の含有量は、主成分 [{(Ba<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O)<sub>m</sub>TiO<sub>2+a</sub>R+bM}] 100

重量部に対する含有部数である。

【0091】次に、この秤量物に、ポリビニルブチラール系バインダーおよびエタノールなどの有機溶剤を加えて、ポールミルにより湿式混合し、スラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法によりシート成形し、厚み $25\mu\text{m}$ の矩形のグリーンシートを得た。

【0092】次に、このグリーンシート上に、Ag-Pdを主成分 (Ag/Pd = 30/70重量比) とする導電ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。その後、導電ペースト層が形成されたグリーンシートを、導電ペースト層が引き出されている側が互い違いとなるように複数枚積層し、積層体を得た。この積層体を、空気雰囲気中にて $350^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、バインダーを除去した後、空気雰囲気中において表10に示す温度で2時間焼成し、セラミック焼結

を得た。

【0093】その後、得られたセラミック焼結体の両端面に $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ 系のガラスフリットを含有する銀ペーストを塗布し、空気雰囲気中において $600^\circ\text{C}$ の温度で焼付け、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成した。

【0094】次に、実施例1と同様にして、めっき処理をして、外部電極上にめっき被膜された積層セラミックコンデンサを得た。以上得られた積層セラミックコンデンサの寸法形状は、実施例1と同様である。その後、実施例1と同様にして、電気特性を測定した。これらの結果を表10に示す。

#### 【0095】

【表10】

試料番号	焼成温度(°C)	誘電率	1kHz 1Vrms $\tan\delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C_{20}\%$		容量温度変化率 $\Delta C/C_{25}\%$		CR積 $\Omega\cdot\text{F}$	平均寿命時間(h)	300kHz 100Vp-p $\tan\delta$ (%)
				-25°C (%)	+85°C (%)	-55°C (%)	+125°C (%)			
401	1280	480	0.15	6.5	-6.6	11.5	-12.7	8200	800	0.56
402	1300	430	0.12	6.8	-6.9	11.8	-13.0	7700	740	0.51
403	1300	270	0.09	6.5	-6.6	11.5	-12.7	9000	770	0.40
404	1280	530	0.15	6.8	-6.9	11.8	-13.0	7900	760	0.63
405	1280	270	0.10	6.3	-6.4	11.3	-12.5	9000	770	0.44
406	1280	530	0.15	6.9	-7.0	11.9	-13.1	7800	750	0.63

【0096】表9、10から明らかなように、本誘電体セラミック組成物の組成の範囲内であれば、試料番号401～406のように、内部電極にAg/Pdなどの貴金属を用いることができ、誘電率が200以上で300kHz、100Vp-pの条件下での $\tan\delta$ が0.7%以下で、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足する。

【0097】また、10kV/mmの高い電界強度を使用したときに、絶縁抵抗が静電容量との積(CR積)で表した場合に、室温で $7000\Omega\cdot\text{F}$ 以上と高い値を示す。また、 $150^\circ\text{C}$ 、DC25kV/mmの加速試験において、平均寿命時間が700時間以上と長い。さらに、焼成温度も $1300^\circ\text{C}$ 以下と、比較的低温で焼成可能である。

【0098】以上、上記実施例1、2、3、4および5では、チタン酸バリウム系固溶体として、固相法により作製した粉末を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、シュウ酸法、アルコキシド法あるいは水熱合成法などの湿式法により作製されたチタン酸バリウム系粉末を用いることができる。これらの粉末を用いることにより、本実施例で示した特性よりも向上することも有り得る。

【0099】また、出発原料として、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}$

$\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$ 、 $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ の酸化物の粉末を用いたが、これに限定されるものではなく、この発明の範囲の誘電体セラミック組成物を構成するよう配合すれば、アルコキシド、金属有機化合物などを用いても、得られる特性を何ら損なうものではない。

#### 【0100】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、焼成温度が $1300^\circ\text{C}$ 以下で、誘電率が200以上で、高周波・高電圧交流下での損失および発熱の小さい、具体的には300kHz、100Vp-pの条件下での損失が0.7%以下であり、また、高電圧直流、具体的には10kV/mmの高い電界強度下での絶縁抵抗が静電容量との積(CR積)で表したときに、室温で $7000\Omega\cdot\text{F}$ 以上と高く、また、静電容量の温度特性がJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足し、さらに、高温負荷試験に対して優れた特性を示す、誘電体セラミック組成物を得ることができる。

【0101】また、上記誘電体セラミック組成物を誘電体層とすることにより、内部電極として、Pt、Au、PdまたはAg-Pd合金などの貴金属だけでなく、NiまたはNi合金などの卑金属を使用した、積層セラミックコンデンサを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサを示す断面図である。

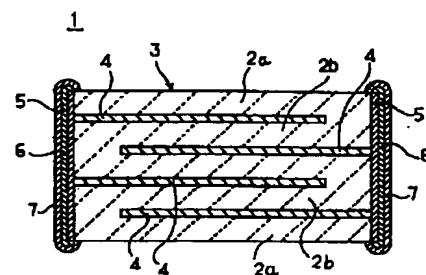
【図2】図1の積層セラミックコンデンサのうち内部電極を有する誘電体セラミック層部分を示す平面図である。

【図3】図1の積層セラミックコンデンサのうちセラミック積層体部分を示す分解斜視図である。

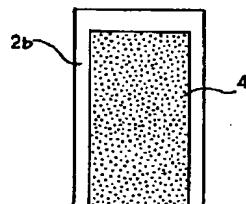
## 【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2a, 2b 誘電体セラミック層
- 3 セラミック積層体
- 4 内部電極
- 5 外部電極
- 6, 7 めっき層

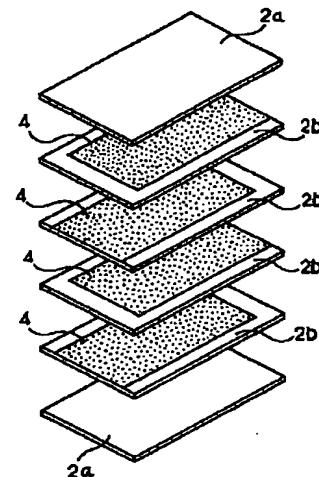
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA06 AA07 AA08 AA09  
 AA10 AA11 AA12 AA13 AA14  
 AA15 AA16 AA17 AA18 AA19  
 AA21 AA23 AA26 AA29 AA30  
 AA39 BA09 CA03  
 5G303 AA01 AB06 AB07 AB11 AB20  
 BA12 CA01 CB01 CB02 CB03  
 CB06 CB08 CB10 CB13 CB15  
 CB17 CB18 CB21 CB22 CB23  
 CB26 CB30 CB32 CB33 CB35  
 CB36 CB37 CB38 CB39 CB40  
 CB41 CB43 CC03